

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/055598 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/00, C09D 123/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒660-0824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00162 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 志波 賢人 (SHIBA,Kenjin) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 岡本昌司 (OKAMOTO,Shoji) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 大西 早美 (ONISHI,Hayami) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 梶丸 弘 (KAJIMARU,Hiroshi) [JP/JP]; 〒611-0021 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP).

(22) 国際出願日: 2002年1月11日 (11.01.2002) (25) 国際出願の言語: 日本語 (26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: (31) 特願2001-6390 2001年1月15日 (15.01.2001) JP (32) 特願2001-35333 2001年2月13日 (13.02.2001) JP (33) 特願2001-80731 2001年3月21日 (21.03.2001) JP (34) 特願2001-242276 2001年8月9日 (09.08.2001) JP (35) 特願2001-296881 2001年9月27日 (27.09.2001) JP (36) 特願2001-303392 2001年9月28日 (28.09.2001) JP

/続葉有/

(54) Title: AQUEOUS POLYOLEFIN RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: ポリオレフィン樹脂水性分散体

(57) Abstract: An aqueous dispersion characterized in that it comprises: (A) a polyolefin terpolymer resin obtained from (a) an unsaturated carboxylic acid or anhydride thereof, (b) an ethylenic hydrocarbon, and (c) a specific compound, the proportion of (a) being 0.01 to 5 wt.%, excluding 5 wt.%, and the ratio of (b) to (c) being from 55/45 to 99/1 (wt.%); (B) a basic compound; and (C) an aqueous medium, that the polyolefin terpolymer resin (A) dispersed in the aqueous medium has a number-average particle diameter of 1 μ m or smaller, and that the dispersion contains substantially no nonvolatile aqueous-dispersion aids. Also provided are: a coated film obtained by applying this aqueous dispersion to a thermoplastic resin; and a coated metallic material obtained by applying this aqueous dispersion to a metallic material.

(57) 要約:

(A) (a) 不飽和カルボン酸またはその無水物 0.01質量% 以上 5質量% 未満、(b) エチレン系炭化水素 (c) 特定の化合物から構成され、(a) の配合割合が 0.01質量% 以上 5質量% 未満、(b) / (c) = 55 / 45 ~ 99 / 1 (質量%) である、ポリオレフィン三元共重合樹脂、(B) 塩基性化合物、(C) 水性媒体 とを含み、水性媒体に分散している (A) ポリオレフィン三元共重合樹脂の数平均粒子径は 1 μ m 以下であり、不揮発性水性化助剤を実質的に含まないことを特徴とする、水性分散体。

および、この水性分散体を熱可塑性樹脂に塗布したコートフィルム、この水性分散体を金属材料に塗布したコート金属材料。

WO 02/055598 A1



(74) 代理人: 森本 義弘 (MORIMOTO, Yoshihiro); 〒550-0005 大阪府 大阪市西区 西本町 1 丁目 10 番 10 号
西本町全日空ビル 4 階 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(81) 指定国 (国内): AU, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリオレフィン樹脂水性分散体

5 技術分野

本発明は、ポリオレフィン樹脂水性分散体に関する。

背景技術

近年、環境保護、省資源、日本国の消防法等による危険物規制、
10 職場環境改善の立場から有機溶剤の使用が制限される傾向にあり、
様々な樹脂水性分散体の開発が行われている。以下、オレフィン化
合物を含む樹脂水性分散体について述べる。

一般に、オレフィン化合物の含有量が低い樹脂の水性分散体は、
乳化剤や保護コロイド作用を有する化合物の存在下で、乳化重合あ
るいは懸濁重合して得られることが知られている。しかしながら、
樹脂中のオレフィン化合物の含有量が高くなるにつれて、重合時の
反応圧力が高くなるため、装置面や安全面を考慮すると、前記の方
法では安定な水性分散体を得ることが困難になる。オレフィン化
合物の含有量が高い樹脂は、一般に高圧エチレンプラント等で高圧ラ
20 ジカル重合して得られており、通常、水性分散体の状態では得られ
ない。

一方、オレフィン化合物の含有量が高い樹脂であっても、不飽和
カルボン酸成分の共重合率を高くすることで水性分散体とすること
ができる。例えば、不飽和カルボン酸の含有量が 20 質量% 程度の
25 エチレンーアクリル酸共重合樹脂やエチレンーメタクリル酸共重合

樹脂等のエチレンー不飽和カルボン酸共重合樹脂の水性分散体は従来から知られており、特に、アルカリ金属化合物やアンモニアを用いること前記樹脂の水性分散体が容易に製造できるため、広く用いられている。しかし、エチレンー不飽和カルボン酸共重合樹脂中の不5 鮑和カルボン酸含有量が多くなると水性化は容易になるが、種々の化合物と反応性を有するカルボキシル基量が増えるために、製造後に、他の添加剤、特にカルボキシル基と反応性を有する化合物を添加した場合の混合安定性が著しく低下してしまう。

そのため、エチレンー不飽和カルボン酸共重合樹脂中の不飽和カルボン酸の含有量を減らす試みがなされているが、不飽和カルボン酸の含有量が少なくなるにつれて、樹脂の水性化は困難になる。例えば、日本国特開2000-72879号公報、特開2000-119398号公報には、不飽和カルボン酸の含有量が5~30質量%のエチレンー不飽和カルボン酸共重合樹脂の水性分散体及びその製法が開示されているが、実質的には不飽和カルボン酸の含有量が15質量%以上のものしか例示されていない。不飽和カルボン酸含有量が低いポリオレフィン樹脂、具体的には、不飽和カルボン酸の含有量が10質量%未満、特に5質量%未満のエチレンー不飽和カルボン酸共重合体を水性媒体中に分散させる際には、樹脂を有機20 溶剤に溶解するか、あるいは樹脂を溶融して液状化しておき、乳化剤、保護コロイド、ワックスなどの不揮発性水性化助剤の存在下、機械的に水性媒体中に分散させる方法が行われている。例えば、日本国特公昭58-42207号公報には、カルボキシル基含有ポリオレフィンワックスを添加することで、ポリオレフィン樹脂を水25 に分散する方法が記載されている。また、日本国特開昭62-2

52478号公報、特開平5-163420号公報、特開平7-8
2423号公報、特開平9-296081号公報には、様々な乳化
剤を用いてポリオレフィン樹脂を水に分散する方法が記載されてい
る。しかしながらこのような水性分散体には、親水性の高い乳化剤
5 や保護コロイド作用を有する化合物が必須成分として含まれている
。乳化剤や保護コロイド作用を有する化合物は、乾燥後も被膜中に
残存するために、形成される被膜の耐水性は著しく低下してしまう
という問題がある。さらに、乳化剤や保護コロイド作用を有する化
合物を含む被膜は、それらがブリードアウトする恐れがあるために
10 環境的、衛生的にも好ましくない。また、ポリオレフィンワックス
のような低分子量の化合物、あるいは他の保護コロイド作用を有す
る化合物を併用する場合は、ポリオレフィン樹脂本来の特性が損な
われてしまう。そのため、乾燥後の被膜には実質上、残存するよう
な化合物は添加することなく、ポリオレフィン樹脂を水性媒体中に
15 微細かつ均一に分散できることが求められている。

本発明は、前記問題点を解決し、乳化剤や保護コロイド作用を有
する化合物などの不揮発性水性化助剤を実質的に含有することなく
保存安定性が良く、低温での造膜性に優れ、透明性や耐水性に優れ
た被膜を形成でき、他の重合体の水性分散体や各種の添加剤との混
20 合安定性にも優れたポリオレフィン樹脂水性分散体を提供すること
を目的とする。

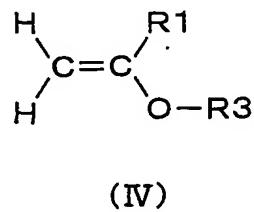
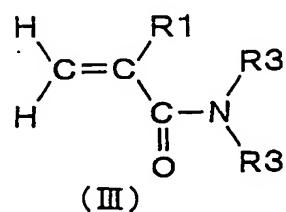
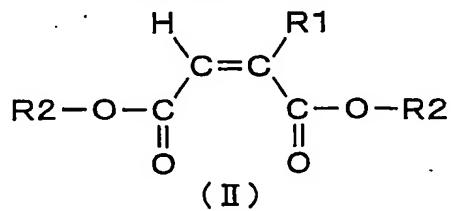
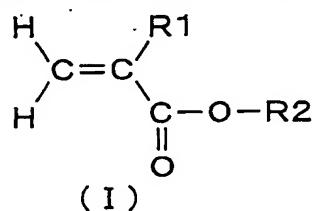
発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成するために銳意検討した結果、
25 特定組成のポリオレフィン樹脂と塩基性化合物と水性媒体とを含有

する水性分散体とすることで、不飽和カルボン酸含有量の低いポリオレフィン樹脂を用いても、乳化剤や保護コロイド作用を有する化合物などの不揮発性水性化助剤を添加することなくポリオレフィン樹脂を水性媒体中に安定に分散できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、不飽和カルボン酸またはその無水物とエチレン系炭化水素と特定の化合物とから構成される共重合体であって、前記特定の化合物は下記式 (I) ~ (IV) のいずれかで示される少なくとも 1 種の化合物であり、前記共重合体における不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合は質量比で 0.01 質量% 以上 5 質量% 未満であり、エチレン系炭化水素と特定の化合物との配合割合は、質量比で、(エチレン系炭化水素) / (特定の化合物) = 55 / 45 ~ 99 / 1 (質量%) の範囲であるポリオレフィン樹脂と塩基性化合物と水性媒体とを含む水性分散体であって、前記水性媒体に分散しているポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が 1 μm 以下であることを特徴とする。



25

ここで、
おもてなしの心で、あなたを喜んでおもてなします。

R1は水素またはメチル基からそれぞれ選ばれる。
R2は炭素数10以下のアリキル基からそれぞれ選ばれる

R₂は炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。
R₃は水素または炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

このような構成とすると、ポリオレフィン樹脂中の不飽和カルボン酸の含有量が低くても、不揮発性水性化助剤を実質的に添加することなくポリオレフィン樹脂を数平均粒子径が 1 μm 以下の状態で分散することができ、保存安定性が良く、低温での造膜性に優れ、

5 透明性や耐水性に優れた被膜を形成することができ、しかも他の重合体の水性分散体や、金属イオン、無機粒子、架橋剤等の添加剤との混合安定性に優れているためコーティング剤や防錆用コーティング剤など様々な用途に好適に使用できるポリオレフィン樹脂水性分散体を得ることができる。

10 また、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体をコーティング剤として用いて基材フィルムに塗布する場合には、薄塗りが可能であり、不揮発性水性化助剤を含んでいないため、耐水性、衛生性、耐アルカリ性、基材フィルムとの接着性、ヒートシール性が良好なコートフィルムが得られる。

15 また、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体をコーティング剤として用いて金属材料に塗布する場合にも、薄塗りが可能であり、不揮発性水性化助剤を含んでいないため、防錆性、耐アルカリ性、耐水性、耐溶剤性、加工性及び金属材料への接着性に優れたコート金属材料が得られる。

20

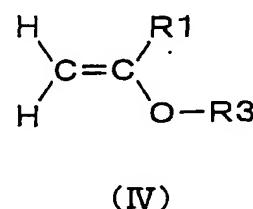
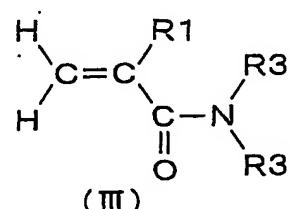
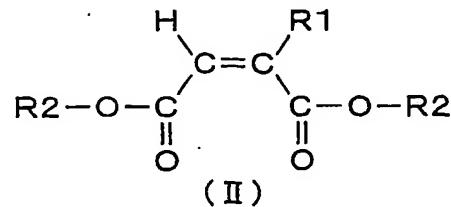
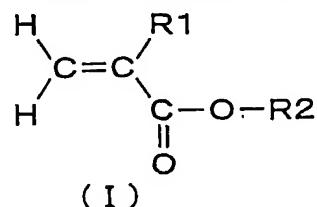
実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるポリオレフィン樹脂水性分散体は、特定のポリオレフィン樹脂と塩基性化合物と水性媒体とを含む水性分散体であり、水性媒体に分散しているポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が 1

μm 以下である必要がある。特定のポリオレフィン樹脂を用いることで、不揮発性水性化助剤を実質的に含まなくても、後述のように水性媒体中にポリオレフィン樹脂を数平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の状態で安定に維持することができる。塩基性化合物は、ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基を中和するものである。この塩基性化合物を配合することで、中和によって生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって微粒子間の凝集を防ぐことができ、水性分散体に保存安定性を付与できる。

本発明で使用するポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその無水物とエチレン系炭化水素と特定の化合物とから構成される共重合体を主体とする必要がある。不飽和カルボン酸またはその無水物は、樹脂に親水性を付与するものであり、エチレン系炭化水素は、ポリオレフィン樹脂としての性質を発現するものであり、特定の化合物は、不飽和カルボン酸またはその無水物だけでは十分に得られない親水性を補うためのものである。なお、ここでいう特定の化合物とは、下記式(I)～(IV)のいずれかで示される少なくとも1種の化合物である。



20

ここで、
R1は水素またはメチル基からそれぞれ選ばれる。

R2は炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

R3は水素または炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

25

$\left. \begin{array}{l} \text{R1は水素またはメチル基からそれぞれ選ばれる。} \\ \text{R2は炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。} \\ \text{R3は水素または炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。} \end{array} \right\}$

共重合体における不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合は、質量比で0.01質量%以上5質量%未満である必要がある。不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合が0.01質量%未満であると、ポリオレフィン樹脂を水性化（液状化）することが困難になり、良好な水性分散体を得ることが困難となる。一方、不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合が5質量%を超えると、水性化はし易くなるが、他の添加剤との混合安定性が低下してしまう恐れがあるだけでなく、後述のようにポリオレフィン樹脂水性分散体をコーティング剤として用いた場合に、耐アルカリ性やヒートシール性に劣るものとなる。従って、不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合は、0.1質量%以上5質量%未満であることが好ましく、0.5質量%以上5質量%未満であることがさらに好ましく、1質量%以上4質量%以下であるのが最適である。

共重合体におけるエチレン系炭化水素と特定の化合物との配合割合は、質量比で、（エチレン系炭化水素）／（特定の化合物） = 55／45～99／1（質量%）の範囲である必要がある。ポリオレフィン樹脂の主体となるエチレン系炭化水素は、ポリオレフィン樹脂としての性質を発現するものであり、耐水性等の性質を有するものである。従って、このエチレン系炭化水素の配合割合が55質量%よりも少なくなると、ポリオレフィン樹脂としての性質が十分に得られず、耐水性などの性質に劣るものとなる。エチレン系炭化水素の配合割合が99質量%を超えるとポリオレフィン樹脂の水性化を十分に行えなくなり、良好な水性分散体を得ることが困難になる。従って、エチレン系炭化水素と特定の化合物との配合割合は、質量比で、（エチレン系炭化水素）／（特定の化合物） = 60／40

～98/2 (質量%) であることが好ましく、65/35～97/3 (質量%) であることがより好ましく、70/30～97/3 (質量%) であることがさらに好ましく、75/25～97/3 (質量%) であることが特に好ましい。

5 ポリオレフィン樹脂を構成する不飽和カルボン酸またはその無水物は、分子内 (モノマー単位内) に少なくとも 1 個のカルボキシリ基または酸無水物基を有する化合物であり、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等のほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸であることが好ましく、特にアクリル酸、無水マレイン酸、メタクリル酸が好ましい。これらは単独で使用されても良く、また複数組み合わせて使用しても良い。また不飽和カルボン酸はポリオレフィン樹脂中に共重合されれば良く、その形態は限定されるものではなく、例えばランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。

10

15

不飽和カルボン酸またはその無水物において、無水マレイン酸単位等の不飽和カルボン酸無水物単位は、樹脂の乾燥状態では隣接したカルボキシリ基が脱水環化した酸無水物構造を形成している。しかし、塩基性化合物を含有する水性媒体中では、その一部又は全部が開環してカルボン酸あるいはその塩の構造を取りやすくなる。従って、本発明においては、樹脂のカルボキシリ基量を基準として塩基性化合物の量を規定する場合には、樹脂中の酸無水物基はすべて開環してカルボキシリ基をなしていると仮定して算出する。

20

25

ポリオレフィン樹脂を構成するエチレン系炭化水素としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素数2～6のアルケンが挙げられ、これらの混合物を用いることもできる。中でも、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン等の炭素数2～4のアルケンがより好ましく、特にエチレンが好ましい。

ポリオレフィン樹脂を構成する特定の化合物は、上記式(I)～(IV)のいずれかで示される少なくとも1種の化合物である必要がある。このような構造の特定の化合物を用いることで、ポリオレフィン樹脂に親水性が付与されて、上記のように親水性を有する不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合が5質量%未満であっても、不揮発性水性化助剤を添加することなしにポリオレフィン樹脂を微細に水性化することができる。

上記式(I)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。式(II)で表される化合物としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル類が挙げられる。式(III)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸アミド類が挙げられる。式(IV)で表される化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類ならびにビニルエステル類を塩基性化合物等でケン化して得られるビニルアルコールなどが挙げられる。前記式(I)～(IV)で表される化合物

は、単独で使用しても良く、混合物として用いても良い。本発明においては、これらの中でも式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、(メタ)アクリル酸メチルあるいは(メタ)アクリル酸エチルが特に好ましい。

5 ポリオレフィン樹脂としては、不飽和カルボン酸またはその無水物とエチレン系炭化水素と特定の化合物とから構成される共重合体が、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体またはエチレンーメタアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体、より具体的には、エチレンーアクリル酸メチルー無水マレ
10 イン酸三元共重合体、エチレンーアクリル酸エチルー無水マレイン酸三元共重合体、エチレンーメタアクリル酸メチルー無水マレイン酸三元共重合体、エチレンーメタアクリル酸エチルー無水マレイン酸三元共重合体であることが好ましい。なお、(メタ)アクリル酸エステル単位は、後述する樹脂の水性化の際にエステル結合のごく
15 一部が加水分解してアクリル酸単位に変化することがあるが、そのような場合には、これらの変化を加味した各構成成分の比率が規定の範囲にあればよい。

ポリオレフィン樹脂は、分子量の目安となる190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.01～500g/10分の範囲であることが好ましい。メルトフローレートが0.01/10分未満であると、樹脂の水性化が困難となり、良好な水性分散体が得られなくなる。メルトフローレートが500g/10分を超えると、水性分散体から得られる被膜は、硬くてもろくなり、機械的強度が低下する。従って、本発明におけるポリオレフィン樹脂の
20 190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートは、0.1
25

～300g／10分の範囲にあることが好ましく、0.1～250g／10分の範囲にあることがより好ましく、0.5～200g／10分の範囲にあることがさらに好ましく、1～100g／10分の範囲にあるのが最適である。

5 ポリオレフィン樹脂の合成法は特に限定されるものではないが、後述のようにポリオレフィン樹脂を水性分散体とするためには、ポリオレフィン樹脂の合成時には不揮発性水性化助剤を用いない方が好ましい。このようなポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂を構成するモノマーをラジカル発生剤の存在下、高圧ラジカル共重
10 合することで得られる。なお、不飽和カルボン酸あるいはその無水物は、グラフト共重合（グラフト変性）されていても良い。

また、ポリオレフィン樹脂には、例えば、ジエン類、（メタ）アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビリニデン類、一酸化炭素、二硫化硫黄等の他のモノマーが、少量、共重合されて
15 いても良い。

本発明におけるポリオレフィン樹脂水性分散体中のポリオレフィン樹脂の数平均粒子径は、1μm以下である必要がある。ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が1μmを超えると、水性分散体の保存安定性が低下する。また、水性分散体をコーティング剤として使用
20 する際の造膜性が低下して、25℃程度の低温での造膜が困難となる。従って、ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径は0.5μm以下であることが好ましく、0.3μm以下であることがより好ましく、0.2μm以下であることがさらに好ましく、0.1μm未満であるのが最適である。同様の理由から、ポリオレフィン樹脂の重量
25 平均粒子径は1μm以下であることが好ましく、0.5μm以下が

より好ましく、0.3 μm 以下がさらに好ましく、0.2 μm 以下が最も好ましい。また、重量平均粒子径を数平均粒子径で除した値である粒子の分散度、(重量平均粒子径) / (数平均粒子径) は、水性分散体の保存安定性や低温造膜性の点から1~3の範囲である
5 ことが好ましく、1~2.5の範囲であることがより好ましく、1~2の範囲であることが特に好ましい。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体に含まれる塩基性化合物の添加量は、ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基に対して0.5~3.0倍当量であることが好ましい。塩基性化合物の添加量が
10 0.5倍当量未満であると塩基性化合物の添加効果が認められず、塩基性化合物の添加量が3.0倍当量を超えると被膜形成時の乾燥時間が長くなったり、水分散液が着色する場合がある。従って、塩基性化合物の添加量は、0.8~2.5倍当量がより好ましく、1.0~2.0倍当量が特に好ましい。

15 塩基性化合物はポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基を中和できるものであれば良いが、耐水性を考慮すると、被膜形成時に揮発するアンモニア、有機アミン化合物などが好ましく、中でも有機アミン化合物がポリオレフィン樹脂の水性化を容易に行える点から特に好ましい。有機アミン化合物は、沸点が30~250℃の範囲であることが好ましく、50~200℃の範囲にあることがより好ましい。有機アミン化合物の沸点が30℃未満であると、ポリオレフィン樹脂を水性化する際に揮発する割合が多くなり、ポリオレフィン樹脂の水性化が完全に進行しない場合がある。有機アミン化合物の沸点が250℃を超えると、樹脂被膜から乾燥によって有機アミン化合物を飛散させることが困難になり、被膜の耐水性が悪化する
20
25

場合がある。

有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N、N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビ
5 スプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、
10 モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。

本発明における水性媒体は、水を主成分とする液体からなるものであるが、その一部に水溶性の有機溶剤を含有していても良い。ポリオレフィン樹脂水性分散体には有機溶剤は含まれてなくても良い
15 が、ポリオレフィン樹脂を水性化する際には、水性媒体には有機溶剤が含まれている必要がある。このように水性媒体に有機溶剤を配合することでポリオレフィン樹脂の水性化が促進され、数平均粒子径や重量平均粒子径などの分散粒子径を小さくできる。有機溶剤の配合割合は、水性媒体中の40質量%以下であることが好ましい。
20 有機溶剤量が40質量%を超えると、実質的に水性媒体とはみなせなくなり環境保護の面から好ましくない。また、使用する有機溶剤によっては水性分散体の保存安定性が低下してしまう場合がある。従って、水性媒体中の有機溶剤量は1～40質量%の範囲にあることがより好ましく、2～35質量%の範囲であることがさらに好ま
25 しく、3～30質量%の範囲であるのが好適である。

一般に、水性分散体に含有される有機溶剤は、その一部をストリッピングと呼ばれる操作で系外へ留去させることができるが、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体においても、この操作によって水性分散体中の有機溶剤量を減量することができる。本発明においてはストリッピングによってポリオレフィン樹脂水性分散体中の有機溶剤量を 10 質量%以下とすることが好ましく、環境面を考慮すると 3 質量%以下とすることがより好ましい。ストリッピングによって有機溶剤を留去するには、装置の減圧度を高めたり、操業時間を長くするなどの生産プロセスにおける処置が必要となる。従って、生産性を考慮した有機溶剤量の下限は 0.01 質量%程度（本発明の測定に使用した分析機器の検出限界）である。しかし、有機溶剤量が 0.01 質量%未満であっても、水性分散体としての性能は特に問題とはならない。本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、ストリッピングによって有機溶剤量を低くしても性能面での影響は特になく、各種用途に良好に使用することができる。

ストリッピングの方法としては、常圧または減圧下で水性分散体を攪拌しながら加熱し、有機溶剤を留去する方法を挙げることができる。有機溶剤の含有率はガスクロマトグラフィーで定量することができる。また、水性媒体が留去されることにより、固体分濃度が高くなるために、例えば、粘度が上昇し作業性が悪くなるような場合には、予めポリオレフィン樹脂水性分散体に水を添加しておくこともできる。

本発明で使用する有機溶剤は、その沸点が 30 ~ 250 ℃の範囲であることが好ましく、50 ~ 200 ℃の範囲であることがより好ましい。有機溶剤の沸点が 30 ℃未満であると、ポリオレフィン樹

脂の水性化時に揮発する割合が多くなり、水性化の効率が十分に高まらない場合がある。有機溶剤の沸点が250℃を超えると、樹脂被膜から乾燥によって有機溶剤を飛散させることが困難であり、被膜の耐水性が悪化する場合がある。

5 また、本発明で使用する有機溶剤は、保存安定性の良好なポリオレフィン樹脂水性分散体を得るという点から、ポーリング (P a u l i n g) の電気陰性度が3.0以上の原子、具体的には酸素、窒素、フッ素、塩素などの原子を分子内に1個以上有していることが好ましい。さらにその中でも、20℃における水に対する溶解性が
10 5 g/L以上であるものが好ましく、溶解性が10 g/L以上ものであるとさらに好適に使用できる。

本発明において使用される有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール
20 、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ
25

ノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル 5 、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール 10 、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等が挙げられ、これらの有機溶剤は2種以上を混合して使用しても良い。

上記の有機溶剤の中でも、ポリオレフィン樹脂の水性化促進に効果が高く、しかも水性媒体中から有機溶剤を除去し易いという点から、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、低温乾燥性の点からエタノール、n-プロパノール、イソプロパノールが特に好ましい。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体における樹脂含有率は、成膜条件や目的とする樹脂被膜の厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではない。しかし、粘性を適度に保ち、かつ 25 良好な被膜形成能を発現させる点で、水性分散体における樹脂含有

率は1～60質量%の範囲であることが好ましく、3～55質量%の範囲であることがより好ましく、5～50質量%の範囲であることがさらに好ましく、10～45質量%の範囲であるのが最適である。

5 上記のように構成された本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、不飽和カルボン酸の含有量が低いため、ポリオレフィン樹脂以外の他の重合体の水性分散体や、架橋剤、金属イオン、無機粒子等の様々な添加剤との混合安定性に優れたものである。

10 ポリオレフィン樹脂以外の他の重合体の水性分散体としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビリニデン、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ブタジエン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン樹脂、ポリ-(メタ)アクリロニトリル樹脂、(メタ)15 アクリルアミド樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、変性ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の水性分散体が挙げられる。これらは、単独で使用しても良く、2種類以上を混合して使用しても良い。

20 架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物、多価の配位座を有する金属錯体等を用いることができ、例えば、イソシアネート化合物、メラミン化合物、ベンゾグアナミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン基含有化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物、シランカップリング剤等が好ましい。中で25

も、後述のように金属材料への塗布を考慮すると、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン基含有化合物、ジルコニウム塩化合物、シランカップリング剤が、塗装金属材料の防錆性をも高めるので特に好ましい。これらの架橋剤は単独で使用しても良く、ある
5 いは2種類以上を併用しても良い。

このような架橋剤を配合することで、ポリオレフィン樹脂水性分散体の耐水性、耐溶剤性などの各種の塗膜性能をさらに向上させることができ。架橋剤の配合割合は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して0.01～100質量部の範囲であることが好ましく
10 、0.1～60質量部の範囲であることがより好ましく、0.1～30質量部の範囲であることが特に好ましい。架橋剤の添加量が0.01質量部未満であると塗膜性能の向上の程度が小さくなり、架橋剤の添加量が100質量部を超えると加工性等の性能が低下する傾向にある。

15 本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体に添加できる金属イオンとしては、特に限定されるものではないが、防錆性を付与できるものが好ましい。通常は、カルボキシリアニオン等の電気的な反発力によって微粒子の安定を付与している水性分散体に各種金属イオンを添加すると、微粒子が凝集して分散液の保存安定性が低下する。
20 しかし、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、金属イオンを適量添加しても微粒子の凝集を生じることなく保存安定性に優れている。金属イオンの種類は目的に応じて選定されるものであり特に限定されるものではないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、亜鉛、銅、コバルト、アルミニウムなどを用いることができる。これらは、単独で使用しても良く
25

、2種以上を混合して使用しても良い。また、添加量も特に限定されるものではないが、防錆効果を目的とする場合には、ポリオレフィン樹脂のカルボキシル基量に対して金属イオンを10～90モル%の範囲で添加することが好ましく、20～80モル%の範囲とす
5 ることがより好ましい。金属イオンの添加量が10モル%未満であると防錆性の向上効果の程度が小さく、金属イオンの添加量が90モル%を超えるとコーティング剤としての保存安定性が悪化する場合がある。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体に添加できる無機粒子と
10 しては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化すず等の金属酸化物、炭酸カルシウム、シリカなどが挙げられる。また、無機粒子の他に層状無機化合物を添加しても良い。層状無機化合物としては、バーミキュライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、合成雲母等の水膨潤性の層状無機化合物が挙げられる。これらの無機粒子あるいは
15 層状無機化合物の平均粒子径は、水性分散体の保存安定性や塗膜の透明性の点から、0.003～10μmの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.003～5μm、さらに好ましくは0.003～1μm、特に好ましくは0.003～0.3μmである。なお、無機粒子は、2種以上を混合して使用しても良い。

20 また、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を後述のように金属材料のコーティング剤として用いる場合には、防錆性を付与することを考慮して、ポリオレフィン樹脂水性分散体に、多価金属イオン、無機粒子、上記の架橋剤成分、リン酸塩化合物を含有させることが好ましい。防錆効果の点からは、シリカ、層状無機化合物、リン酸塩化合物の添加が好ましく、シリカ、リン酸塩化合物の添加が
25

最も好ましい。シリカは分散性の点からコロイダルシリカを用いるのが好ましい。これらは単独で使用しても良く、あるいは2種類以上を組み合わせて用いても良い。

無機粒子の添加量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して
5 1～1000質量部が好ましく、2～100質量部がより好ましく、3～50質量部がさらに好ましく、5～30質量部が特に好ましい。無機粒子の添加量が1質量部未満の場合は、防錆性の向上効果の程度が小さく、無機粒子の添加量が1000質量部を超えると金属への接着性が低下したり、均一な被膜が得られない場合がある
10 。また、無機粒子の分散性を向上させるために、無機粒子を添加したコーティング剤組成物をホモジナイザー処理、ポールミル処理、ペイントシェーカー処理、或いは前述したジェット粉碎処理等の高圧分散処理を行うことが好ましい。

リン酸塩化合物としては、金属のリン酸塩化合物が好ましく、中
15 でも、防錆性の面から、多価金属のリン酸塩化合物が特に好ましく、例えば、リン酸亜鉛あるいはリン酸アルミニウム等を挙げることができる。なお、ここでいうリン酸塩とは、オルトリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩等を含んだ広義のリン酸塩を意味し、これらのいずれのリン酸塩構造をとっていてもよい。リン酸塩化合物の
20 添加量は、ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、1～80質量部が好ましく、3～80質量部がより好ましく、5～70質量部がさらに好ましく、10～70質量部が特に好ましい。金属塩化合物の添加量が1質量部未満の場合には、防錆性向上効果の程度が小さく、添加量が8.0質量部を超えると金属への接着性や加工性が低下しやすい。
25

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体には、必要に応じて、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の各種薬剤や、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等の顔料あるいは染料を添加することにより、コーティング剤や防錆用コーティング剤や接着剤や塗料などとして使用することができる。また、水性分散体の保存安定性を損なわない範囲で上記以外の有機もしくは無機の化合物を水性分散体に添加することも可能である。

上記に示した他の重合体の水性分散体、金属イオン、無機粒子、架橋剤、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、顔料あるいは染料などの添加剤はいずれも単独で使用しても良く、あるいは2種類以上を組み合わせて使用しても良い。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、薄塗りが可能で、室温での造膜性に優れたものである。25℃以下の低い温度で被膜を形成しても、被膜には不揮発性水性化助剤を含まないため、透明性が高く、耐水性に優れた被膜を形成することができる。このように本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は低温での造膜性に優れたものであるが、最低造膜温度は25℃以下であることがより好ましい。本発明においてポリオレフィン樹脂水性分散体の最低造膜温度が25℃以下であるとは、基材フィルムとしてヘーズ（疊価）2.0～5.0（%）のPETフィルムを用い、このPETフィルムに室温（25℃）でポリオレフィン樹脂水性分散体を膜厚2μmとなるように塗布し、温度25℃で乾燥してコートフィルムを作製し、このコートフィルムのヘーズが10.0（%）以下である場合をいう。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、ポリオレフィン樹脂

の数平均粒子径が小さく、また液状であるため、基材表面に薄く塗ることが可能である。本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いて形成される乾燥被膜の厚さはその用途によって適宜選択されるものであるが、0.01～100μmの範囲であることが好ましく
5 0.01～50μmの範囲であることがより好ましく、0.01～30μmの範囲であることがさらに好ましく、0.01～10μmの範囲であることが特に好ましい。乾燥被膜の厚さが上記範囲となるように成膜すれば、均一性に優れた樹脂被膜が得られる。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、非常に優れた耐水性
10 を有するとともに、様々なフィルム基材や金属材料との接着性、加工性に優れていることから、コーティング剤、防錆用コーティング剤、接着剤等のように様々な分野で好適に使用できる。

コーティング剤を塗布する基材としては、熱可塑性樹脂フィルムや金属材料などが挙げられる。

15 熱可塑性フィルムとしては、ナイロン6（以下、「Ny 6」と称す）、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と称す）、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン（以下、「PP」と称す）、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂またはこれらの混合物よりなるフィルムまたはフィルムの積層体が挙げられる。中でも
20 PET、Ny 6、PP、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアリレートが好適に使用でき、特にPET、Ny 6、PPがより好適に使
25

用できる。熱可塑性フィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも良く、その製法も特に限定されるものではない。また、熱可塑性フィルムの厚さも特に限定されるものではないが、通常 1 ～ 500 μm の範囲であれば良い。

5 金属材料としては特に限定されるものではないが、亜鉛めっき鋼、銅材料、あるいはアルミニウム材料を用いると、高い防錆効果が得られるため好ましい。亜鉛めっき鋼のめっき方法としては、電気めっき法や溶融めっき法などが挙げられるが、いずれの方法を用いたものでもよい。また、亜鉛めっき鋼の表面は化成処理されていて
10 もよい。化成処理方法としては、環境を配慮するとクロムを含まない化成液で処理されたものが好ましいが、本発明の樹脂水性分散体を用いたコーティング剤は、クロメート処理を施した亜鉛めっき鋼に使用しても防錆性を発揮することができる。亜鉛めっき鋼は、板状で使用される形態が代表的であり、銅材料の形態は、銅板や銅線
15 などが挙げられ、アルミニウム材料の形態は、アルミニウム箔、アルミニウムシート、アルミニウム板などが挙げられる。

上記のような基材にコーティング剤を塗布する場合には、本発明のコーティング剤は被膜形成能に優れているため、公知の成膜方法が適用できる。コーティング剤の塗布方法としては、例えばグラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法等が挙げられる。これらの塗布方法により各種基材の表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥又は乾燥と焼き付けのための加熱処理に供す
20
25

ることにより、均一な樹脂被膜を各種基材表面に密着させて形成することができる。

このときの加熱装置としては、通常の熱風循環型のオープンや赤外線ヒーター等を使用すればよい。また、加熱温度や加熱時間は、
5 被コーティング物である基材の特性や後述する硬化剤の種類、配合量等により適宜選択される。経済性を考慮すると、基材として熱可塑性樹脂フィルムを用いる場合には、加熱温度としては、30℃～フィルム樹脂の融点までが好ましく、60℃～フィルム樹脂の融点までがより好ましく、80℃～フィルム樹脂の融点までが特に好ま
10 しい。基材として金属材料を用いる場合には、加熱温度は30～250℃の範囲にあることが好ましく、60～230℃の範囲であることがより好ましく、80～210℃の範囲にあることが特に好ましい。加熱時間は、基材の種類にかかわらず1秒～20分が好ましく、5秒～1.5分がより好ましく、5秒～10分が特に好ましい。
15 なお、ポリオレフィン樹脂水性分散体に架橋剤を添加した場合は、ポリオレフィン中のカルボキシル基と架橋剤との反応を十分進行させるために、加熱温度および時間は架橋剤の種類によって適宜選定することが望ましい。

基材として熱可塑性樹脂フィルムを用い、この熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面にポリオレフィン樹脂水性分散体を塗布してなるコートフィルムは、ポリオレフィン樹脂層が様々な熱可塑性樹脂フィルムとの接着性に優れることから、比較的、低温でのヒートシール性を付与することができる。

乾燥した被膜の厚みは、0.01～10μmの範囲であること
25 が好ましい。乾燥被膜の厚さが0.01μm未満では透明性には優

れるものの十分なヒートシール性が得られない。本発明のコートフィルムは、乾燥被膜の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下でヒートシール性を含めた各種の優れた性能が発現するため、格別の理由がなければ $10 \mu\text{m}$ を超えて塗装する必要はない。従って、乾燥被膜の厚みは 0.0 5 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることがが好ましく、 $0.02 \sim 9 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $0.03 \sim 9 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

このコートフィルムは、水性分散体を熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片側に塗布した後、フィルムの縦方向および／または横向に延伸処理して作製することが好ましい。延伸に先だってコーティングを行う方法は、未延伸フィルムにコーティング剤を塗布して乾燥した後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸する同時2軸延伸処理を施して熱処理する方法、あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後にコーティング剤を塗布し、乾燥した後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸（逐次2軸延伸）する方法のいずれでもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時2軸延伸とを組み合わせることも可能である。

基材として金属材料を用い、この金属材料の少なくとも片面にコーティング剤を塗布してなるコート金属材料の場合には、乾燥被膜は優れた防錆性を発現するものとなる。

コート金属材料とする場合の乾燥被膜の厚みは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。防錆性、透明性、加工性等を考慮すると、乾燥被膜の厚みは $0.2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。乾燥被膜

の厚さが 0.1 μm 未満では防錆性の効果が小さくなる。

上記のコートフィルムおよびコート金属材料のいずれにおいても、乾燥被膜には不揮発性水性化助剤を実質的に含まないため、上記のようなヒートシール性や防錆効果だけでなく、耐水性、透明性、
5 耐アルカリ性、耐溶剤性、加工性、衛生性などにも優れたものが得られる。

本発明において、「不揮発性水性化助剤を実質的に含有しない」とは、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体の製造時に、不揮発性水性化助剤を積極的には系に添加しないことにより、結果的にこ
10 れらを含有しないことを意味する。こうした不揮発性水性化助剤は、含有量がゼロであることが特に好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、ポリオレフィン樹脂成分に対して 0.1 質量% 未満含まれていても差し支えない。

ここで、「水性化助剤」とは、水性分散体の製造において、水性化促進や水性分散体の安定化の目的で添加される薬剤や化合物のことであり、「不揮発性」とは、常圧で高沸点（例えば、300°C 以上の沸点）であるか沸点を有さないことを指す。

本発明でいう不揮発性水性化助剤としては、例えば、乳化剤、保護コロイド作用を有する化合物、変性ワックス類、高酸価の酸変性物、水溶性高分子などが挙げられる。

乳化剤としては、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、あるいは両性乳化剤が挙げられ、一般に乳化重合に用いられるもののほか、界面活性剤類も含まれる。例えば、アニオン性乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸
25

塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩、ビニルスルホサクシネート等が挙げられ、ノニオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体などのポリオキシエチレン構造を有する化合物やソルビタン誘導体等が挙げられ、両性乳化剤としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド等のように、一般に微粒子の分散安定剤として用いられる化合物が挙げられる。

保護コロイド作用を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン等のように、一般に微粒子の分散安定剤として用いられる化合物が挙げられる。

変性ワックス類としては、カルボキシル基含有ポリエチレンワックス、カルボキシル基含有ポリプロピレンワックス、カルボキシル基含有ポリエチレン-プロピレンワックスなどの数平均分子量が通常は 500 以下の酸変性ポリオレフィンワックス類およびその塩が挙げられる。

高酸価の酸変性化合物としては、アクリル酸-無水マレイン酸共重合体およびその塩、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体、（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エス

テル共重合体等の不飽和カルボン酸含有量が 10 質量% 以上のカルボキシリ含有化合物およびその塩等が挙げられる。

水溶性高分子としては、ポリアクリル酸およびその塩、ポリイタコン酸およびその塩、アミノ基を有する水溶性アクリル系共重合体 5 、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン等、一般に微粒子の分散安定剤として用いられている化合物が挙げられる。

本発明において乾燥被膜の厚さを調節するためには、コーティングに用いる装置やその使用条件を適宜選択することに加えて、目的とする乾燥被膜の厚さに適した濃度の水性分散体を使用することが 10 好ましい。このときの濃度は、調製時の仕込み組成により調節することができる。また、一旦調製した水性分散体を適宜希釈する、あるいは濃縮することにより調節してもよい。

本発明の水性分散体を乾燥して得られる被膜は、様々な基材との接着性に優れるため、その濃度を適宜調整することで、接着剤としても使用することができる。例えば、金属、ガラス、プラスチックの成形体、フィルム、紙等に使用することができる。

次に、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体の製造方法について説明する。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を得るための方法は特に 20 限定されないが、例えば、本発明の特定組成のポリオレフィン樹脂、塩基性化合物、有機溶剤を含む水性媒体を、密閉可能な容器中で加熱、攪拌する方法を採用することができ、この方法が最も好ましい。この方法によれば、不揮発性水性化助剤を実質的に添加しなくとも、ポリオレフィン樹脂を数平均粒子径が 1 μm 以下の状態で良好に分散させることができる。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を得るための装置としては、液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂粉末ないしは粒状物との混合物を適度に攪拌できるものであればよい。このような装置としては、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができ、0.1 MPa以上の加圧が可能な装置を使用することが好ましい。攪拌の方法、攪拌の回転速度は特に限定されない。

この装置の槽内に水、塩基性化合物及び有機溶剤とからなる水性媒体、並びに粒状ないしは粉末状のポリオレフィン樹脂を投入し、好ましくは40℃以下の温度で攪拌混合しておく。水性化に用いられるポリオレフィン樹脂の形状は特に限定されないが、水性化速度を速めるという点から、粒子径が1cm以下、好ましくは0.8cm以下の粒状ないしは粉末状のものを用いることが好ましい。

次いで、槽内の温度を80～200℃、好ましくは90～200℃、さらに好ましくは100～200℃の温度に保ちつつ、攪拌を続けることによりポリオレフィン樹脂を十分に水性化させる。攪拌時間は、5～120分間であることが好ましい。槽内の温度が80℃未満の場合は、ポリオレフィン樹脂の水性化が困難になる。槽内の温度が200℃を超える場合は、ポリオレフィン樹脂の分子量が低下する恐れがある。槽内の加熱方法としては槽外部からの加熱が好ましく、例えば、オイルや水を用いて槽を加熱する、あるいはヒーターを槽に取り付けて加熱を行うことができる。

その後、好ましくは攪拌下で40℃以下に冷却することにより、水性分散体を得ることができる。槽内の冷却方法としては、例えば、室温で自然放冷する方法や0～40℃のオイルまたは水を使用し

て冷却する方法を挙げることができる。

なお、冷却後には、必要に応じてさらにジェット粉碎処理を行つてもよい。ここでいうジェット粉碎処理とは、ポリオレフィン樹脂水性分散体のような流体を高圧下でノズルやスリットのような細孔より噴出させ、樹脂粒子同士や樹脂粒子と衝突板等とを衝突させて、機械的なエネルギーによって樹脂粒子をさらに細粒化することである。そのための装置の具体例としては、A. P. V. GAULIN社製ホモジナイザー、みずほ工業社製マイクロフルイタイザーM-110E/H等が挙げられる。

上記のようにして作製された本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、ポリオレフィン樹脂が水性媒体中に分散又は溶解され、均一な液状に調製されている。ここで、水性分散体が均一な液状であるとは、目視で水性分散体を観察したときに、水性分散体中に沈殿や相分離あるいは皮張りといった固形分濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない状態をいう。

ポリオレフィン樹脂水性分散体の固形分濃度の調整方法としては、例えば、所望の固形分濃度となるように水性媒体を留去したり、水により希釀したりする方法が挙げられる。

ポリオレフィン樹脂水性分散体における水性化収率は、得られたポリオレフィン樹脂水性分散体中に残存する粗大粒子の量によって知ることができる。具体的には、水性分散体を300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を用いて空気圧0.2MPaの条件下で加圧濾過し、フィルター上に残存する樹脂量を測定することで得られる。ポリオレフィン樹脂水性分散体の水性化収率は条件によってやや低下する場合もあるが、概ねきわめ

て良好であり、粗大粒子をほとんど残存することなく水性化を達成できる。

なお、フィルター上の残存樹脂が多く水性化収率が低い場合でも、製造工程中で上記の加圧濾過を行って粗大粒子を除去すれば、以 5 降の工程で水性分散体として使用することは可能である。

上記のようにして製造したポリオレフィン樹脂水性分散体は、低温造膜性に優れており、上述のように樹脂の融点以下の乾燥条件においても透明な被膜を形成することができる。

10 実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。なお、各種の物性については以下の方法によって測定又は評価した。

(1) ポリオレフィン樹脂の組成：オルトジクロロベンゼン (d_4 15) 中で、120°C、300 MHz の条件下にて $^1\text{H-NMR}$ 分析器 (バリアン社製) を用いて測定した。

(2) メルトフローレート (g/10分) : JIS-6730 に記載の方法に準じて190°C、2160 g 荷重で測定した。

(3) 融点 (°C) : 示差走査型熱量計 (パーキンエルマー社製; D 20 SC-7型) を用いて測定した。

(4) 水性化収率 (%) : 水性化後の水性分散体を300 メッシュのステンレス製フィルター (線径 0.035 mm、平織) で加圧濾過 (空気圧 0.2 MPa) した際に、フィルター上に残存する樹脂質量を測定し、仕込み樹脂質量より収率を算出した。

(5) 水性分散体の外観 : 水性分散体の色調を目視観察により評価

した。

(6) ポリオレフィン樹脂水性分散体の固体分濃度（質量%）：ポリオレフィン水性分散体を適量秤量し、これを150℃で残存物（固体分）の質量が恒量に達するまで加熱し、ポリオレフィン樹脂固体分濃度を求めた。

(7) ポリオレフィン樹脂水性分散体の粘度：DVL-BII型デジタル粘度計（トキメック社製、B型粘度計）を用い、温度20℃における水性分散体の回転粘度を測定した。

(8) ポリオレフィン樹脂粒子の平均粒径（ μm ）：マイクロトラック粒度分布計UPA150（日機装社製、MODEL No. 9340）を用い、数平均粒子径（ m_n ）、重量平均粒子径（ m_w ）を求めた。

(9) ポットライフ：ポリオレフィン樹脂水性分散体を室温で90日放置したときの外観を、次の3段階で評価した。

15 ○：外観に変化がなかった

×：固化、凝集や沈殿物の発生が見られた

(10) 塗膜およびコートフィルムの耐水性：厚み12 μm の2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製、エンブレットPET12）に、乾燥後の塗膜厚みが約1 μm になるように水性分散体をメイヤーバーでコーティングし、200℃で2分間乾燥した。得られたコートフィルムを水道水に1日浸漬した後、コーティング層を目視で観察し、コーティング層の溶解あるいは剥離の有無から下記のように評価した。

○：外観に変化がなかった

25 ×：コーティング層が溶解あるいは剥離した

(11) 水性化後のメルトフローレート (MFR) : ポリオレフィン水性分散体をガラスシャーレに取り、100°Cで6時間乾燥した。得られたポリオレフィン樹脂のMFRを、190°C、2160g荷重の条件下でJIS 6730に記載の方法に準じて測定した。

5 (12) 水性化後のエステル基の残存率 (%) : 水性化後のポリオレフィン水性分散体を150°Cで乾燥した後、オルトジクロロベンゼン (d_4) 中で、120°C、300MHzの条件下にて ^1H-NMR 分析器 (バリアン社製) を用いて、水性化前のアクリル酸エステルのエステル基量を100としてエステル基の残存率 (%) を求
10 めた。

15 (13) ヘーズ (曇価) (%) : 濁度・曇り度計 (日本電色工業社製、NDH 2000) を用いて、JIS K 7105に記載の方法に準じて測定した。コートフィルムのヘーズは、厚み12 μm 、ヘーズ2.8%のPETフィルム (ユニチカ社製、エンブレットPE
T 12) にポリオレフィン樹脂水性分散体を乾燥後のコーティング膜厚が2 μm になるようにマイヤーバーを用いて塗布し、25°Cの雰囲気中で3日放置して乾燥させてコートフィルムを作製し、得られたコートフィルム全体のヘーズを測定した。

20 (14) ポリオレフィン樹脂水性分散体と他の添加剤との混合安定性 : ポリオレフィン樹脂水性分散体と他の添加剤とを混合した後、室温で放置した場合に、混合液の外観 (増粘、固化、凝集や沈殿物の発生) が変化するまでの日数を示した。

25 (15) ポリオレフィン樹脂水性分散体中の有機溶剤の含有率 : ガスクロマトグラフ (島津製作所社製、GC-8A) を用いて、水性分散体または水性分散体を水で希釈したものを直接装置内に投入し

て、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は0.01質量%であった。なお、ガスクロマトグラフに使用するカラムサイズは直径3mm×3mとし、FID検出器を使用した。キャリアーガスとしては窒素を用い、カラム充填物質としては60/80メッシュのPEG 5-HT (5%) - Uniport HP (ジーエルサイエンス社製) を用い、内部標準物質としてはn-ブタノールを用いた。また、試料投入温度（インジェクション温度）は150℃、カラム温度は60℃とした。

(16) コートフィルムの接着性評価：JIS K 5400 8.5.2に記載の方法に準じて、クロスカット・テープ剥離により評価した。すなわち、粘着テープにより1mm×1mm×100個の碁盤目部分をひき剥がし、剥離せずに残っている数で評価した。「n/100」は、試験後に100個の碁盤目中のn個が剥離せず残っていることを示す。

(17) コートフィルムの耐アルカリ性評価：NaOHでpHを12.0 (20℃) に調製した水溶液を65℃に保温した。この水溶液に、室温で1日放置したコートフィルムを3分間浸漬し、その後、水洗いした。得られた被膜の状態を目視で観察して、下記のように評価した。

○：変化なし

×：被膜が溶解または剥離した

(19) コートフィルムのヒートシール強度 (N/15mm) : 一対のコートフィルムをコーティング層どうしが接するように積層し、ヒートプレス機を用いてシール圧0.3MPaで2秒間プレスした。プレス温度は100℃及び120℃とした。得られた積層フィ

ルムを 15 mm 幅で切り出し、1 日後、引張り試験機（インテスコ社製、インテスコ精密万能材料試験機 2020 型）を用いて、引張り速度 20.0 mm/分、引張り角度 180° の条件下で被膜の剥離強度を測定した。

5 (20) コート金属材料の防錆性評価：コート金属材料を室温で 1 日放置した。その後、JIS Z-2371 規格の塩水噴霧試験機を用いて、35°C で 5 質量% NaCl 水溶液の噴霧を行った。そして、100 時間後の塗膜に生じた錆の面積から防錆性を下記のように評価した。

10 ◎：発錆面積率が 5 % 未満
○：発錆面積率が 5 % 以上 10 % 未満
×：発錆面積率が 50 % 以上

(21) コート金属材料の耐アルカリ性評価：20°C において pH 12.0 に調整した NaOH 水溶液を 45°C に加温して攪拌しておき、この水溶液にコート金属材料を 3 分間浸漬した。その後、水洗いし、塗膜の状態を目視で評価して下記のように評価した。

15 ○：変化がなかった
×：塗膜が溶解または剥離した

(22) コート金属材料の耐水性評価：コート金属材料を室温で 1 日放置後した。その後、水で濡らした布で塗膜を数回擦り、塗膜の状態を目視で観察して下記のように評価した。

20 ○：変化がなかった
△：塗膜がくもった

(23) コート金属材料の耐溶剤性評価：コート金属材料を室温で 1 日放置後した。その後、エタノールで濡らした布で塗膜を数回擦

り、塗膜の状態を目視で観察して下記のように評価した。

○：変化がなかった

△：塗膜がくもった

(24) コート金属材料の加工性評価：コート金属材料を室温で15日放置後した。その後、コート金属材料の塗装面と反対の面が接するようにコート金属材料を折り曲げ、折り曲げ部分のクラックの有無を調べた。クラックの発生が無かったものを加工性が良いと判断して、○で表した。

(25) コート金属材料の接着性評価 (I) (クロスカット・テープ剥離)：コート金属材料を室温で1日放置後した。その後、JIS K 5400 8.5.2に記載の方法に準じて、クロスカット・テープ剥離により評価した。すなわち、粘着テープにより1mm×1mm×100個の碁盤目部分をひき剥がし、剥離せずに残っている数で評価した。「n/100」は、試験後に100個の碁盤目中のn個が剥離せずに残っていることを示す。

(26) コート金属材料の接着性評価 (II) (エリクセン加工)：コート金属材料を室温で1日放置後した。その後、コーティング面に8mmのエリクセン加工を施し、加工部に粘着テープを接着した後、勢いよくテープを剥離した。塗膜の状態を目視で観察して、20塗膜の剥がれがなかったものを接着性が良いとして○で表した。

以下の実施例、比較例において使用したポリオレフィン樹脂の組成や物性を表1に示す。

表 1

	ポリオレフィン樹脂の組成(質量%)				メルト フローレート (g/10 分)	融点 (°C)
	エチレン	アクリル酸 エチル	アクリル酸	無水 マレイン酸		
ポンダイン HX-8210 (A)	91	6	0	3	200	100
ポンダイン HX-8290 (B)	80	18	0	2	65	81
ポンダイン TX-8030 (C)	85	12	0	3	3	95
ポンダイン LX-4110 (D)	91	7	0	2	5	107
エスコール TR-5100 (E)	89	0	11	0	8	99
ポリ(エチレン 無水マレイン酸) (F)	97	0	0	3	—	105
ブリマコール 5980I (G)	80	0	20	0	300	79

実施例 1

ヒーター付きのガラス容器を備えた攪拌機を用いて、ポリオレフィン樹脂水性分散体の作製を行った。ガラス容器は、容積が 1 リットルで、密閉可能に構成された耐圧性容器である。このガラス容器に、本発明のポリオレフィン樹脂 (A) (ポンダイン H X - 8 2 1 0、住友化学社製) 6 0 . 0 g と、有機溶剤としてエチレングリコール-n-ブチルエーテル (以下、「B u - E G」と称す) 3 0 . 0 g と、塩基性化合物として N, N-ジメチルエタノールアミン (以下、「D M E A」と称す) 3 . 9 g と、蒸留水 2 0 6 . 1 g を仕込んだ。なお、D M E A 3 . 9 g は、樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 1 . 2 倍当量に相当し、B u - E G 3 0 . 0 g は、1 0 質量%に相当する。

そして、攪拌翼の回転速度を 300 r p m として攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 140 °C に保って 5 さらに 20 分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度 300 r p m のまま攪拌しつつ室温（約 25 °C）まで冷却した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 M P a）し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂水性分散体 E-1 を得た。なお、エステル基残存率は 10 10.0 % であり、室温で 90 日間放置した後でも変化せず 100 % であった。

得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

表2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
水性分散体	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	
ポリオレフィン樹脂	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	
DMEA	1.2	0.8	—	—	—	1.2	—	—	1.2	1.5	—	—	—	
TEA	—	—	1.2	1.2	—	—	—	—	—	1.5	1.2	1.2	1.5	
(当量) /COOH)	NH ₃	—	—	—	—	—	—	1.2	—	—	—	—	—	
有機溶剤 (質量%)	Bu-EG	10	10	—	—	—	7	10	10	—	—	—	15	—
IPA	—	—	—	20	—	—	—	—	—	18	28	—	28	
EtOH	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	
仕込み固形分(質量%)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	30.0	30.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
水性化收率(%)	100	100	100	100	100	83	95	100	100	100	100	100	100	
外観	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	
固形分(質量%)	20.1	19.8	20.0	20.0	20.1	16.5	19.2	30.1	19.9	20.0	20.0	20.0	20.0	
粘度(mPa・S)	30	40	20	20	30	40	1000	20	20	300	500	500	500	
粒子径 (μm)	mm	0.060	0.065	0.055	0.064	0.083	0.085	0.062	0.068	0.074	0.093	0.089	0.063	
粒子分散度 mw/mm	mw	0.088	0.096	0.090	0.074	0.089	0.114	0.122	0.080	0.089	0.092	0.158	0.144	0.092
ポットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
水性化後のMFR(g/10分)	200	200	205	200	200	200	200	65	65	3	3	3	5	
エスセル基残存率(%)	100	100	98	99	99	100	99	100	100	100	100	100	100	95
コートフィルムのベース(%)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8

実施例 2

塩基性化合物の添加量を樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 0.8 倍当量とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体 E-2 を得た。

5 得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

実施例 3

塩基性化合物としてトリエチルアミン（以下、「T E A」と称す）を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体 E-3 を得た。

10 得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

実施例 4

塩基性化合物として T E A を用いた。また、有機溶剤としてイソ15 プロパノール（以下、「I P A」と称す）を用い、その添加量を 20 質量%とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体 E-4 を得た。なお、水性化後の樹脂のエステル基残存率は 98% であり、アクリル酸エチルの 2% が加水分解されていた。このエステル基残存率は室温で 90 日間放置した後で20 も変化せず 98% であった。

得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

実施例 5

塩基性化合物として T E A を用いた。また、有機溶剤としてエタ25 ノール（以下、「E t O H」と称す）を用い、その添加量を 25 質

量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-5を得た。なお、水性化後の樹脂のエステル基残存率は99%であり、アクリル酸エチルの1%が加水分解されていた。このエステル基残存率は室温で90日間放置した後でも変化せず99%であった。

15 得られた水性分散体の物性などを表2に示す。

実施例6

有機溶剤の添加量を7質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-6を得た。ただし、水性化収率は83%であった。また、水性化後の樹脂のエステル基残存率は99%であり、アクリル酸エチルの1%が加水分解されていた。このエステル基残存率は室温で90日間放置した後でも変化せず99%であった。

15 得られた水性分散体の物性などを表2に示す。

実施例7

塩基性化合物としてアンモニア(25%NH₃水)を用いた。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-7を得た。ただし、水性化収率は95%であった。

得られた水性分散体の物性などを表2に示す。

実施例8

ポリオレフィン樹脂の仕込み固形分量が30質量%となるようにした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂

水性分散体 E - 8 を得た。なお、水性化後の樹脂のエステル基残存率は 99 % であり、アクリル酸エチルの 1 % が加水分解されていた。このエステル基残存率は室温で 90 日間放置した後でも変化せず 99 % であった。

5 得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

実施例 9

ポリオレフィン樹脂として本発明の構成であるポリオレフィン樹脂 (B) (ボンダイン HX - 8290、住友化学社製) を用いた。

10 また、塩基性化合物の添加量を樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 1.5 倍当量とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体 E - 9 を得た。

得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

15 実施例 10

ポリオレフィン樹脂として本発明の構成であるポリオレフィン樹脂 (B) (ボンダイン HX - 8290、住友化学社製) を用いた。

また、塩基性化合物として T E A を用い、その添加量を樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 1.5 倍当量とした。また 20 、有機溶剤として I P A を用い、その添加量を 18 質量 % とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体 E - 10 を得た。

得られた水性分散体の物性などを表 2 に示す。

25 実施例 11

ポリオレフィン樹脂として本発明の構成であるポリオレフィン樹脂（C）（ボンダイントX-8030、住友化学社製）を用い、塩基性化合物としてTEAを用いた。また、有機溶剤としてIPAを用い、その添加量を28質量%とした。そしてそれ以外は実施例15と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-11を得た。

得られた水性分散体の物性などを表2に示す。

実施例1 2

ポリオレフィン樹脂として本発明の構成であるポリオレフィン樹脂（C）（ボンダイントX-8030、住友化学社製）を用い、塩基性化合物としてTEAを用いた。また、有機溶剤の添加量を15質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-12を得た。

得られた水性分散体の物性などを表2に示す。

15

実施例1 3

ポリオレフィン樹脂として、本発明の構成であるポリオレフィン樹脂（D）（ボンダイントX-4110、住友化学社製）を用いた。また、塩基性化合物としてTEAを用い、その添加量を樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して1.5倍当量とした。また、有機溶剤としてIPAを用い、その添加量を28質量%とした。そしてそれ以外は実施例1と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体E-13を得た。なお、水性化後の樹脂のエステル基残存率は95%であり、アクリル酸エチルの5%が加水分解されていた。25このエステル基残存率は室温で90日、放置後でも変化せず95%

であった。

得られたポリオレフィン樹脂水性分散体の物性などを表 2 に示す。

5 実施例 1 ~ 1 3 は、本発明の構成であるポリオレフィン樹脂を用いていたため、いずれも水性分散体中のポリオレフィン樹脂の数平均粒子径及び重量平均粒子径が 1 μm 以下となり、その分布は 1 山となって、不揮発性水性化助剤を実質的に含むことなく、分散性の良い水性分散体が得られた。また、実施例 1 ~ 8 については、水性
10 化後の樹脂の MFR は 200 g / 10 分であり、分子量の低下はなかった。実施例 9 ~ 1 3 については、水性化後の樹脂の MFR は変化していなかった。また、ポリオレフィン樹脂水性分散体を基材フィルムに塗布して作製したコートフィルムは、耐水性や透明性に優れたものであった。

15

比較例 1

本発明のポリオレフィン樹脂とはその構成が異なるポリオレフィン樹脂、すなわち、特定の化合物が配合されておらず、不飽和カルボン酸の量が本発明の範囲よりも多いポリオレフィン樹脂 (E) (20 エスコール TR-5100、エクソン化学社製) を用いた。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体を作製しようとしたが、140 °C で 20 分間攪拌しても粗大粒子の存在が目視で観察された。そこで、系内温度を 160 °C まで上げて 20 分間攪拌したが、なお粗大粒子の存在が目視で観察された。次いで、この溶液を室温まで冷却した後、300 メッシュのステンレス
25

製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）したが、多量の樹脂がフィルター上に認められ、実質的に樹脂の水性化はできなかった。

各成分の仕込み割合などを表 3 に示す。

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
水性分散体	—	—	—	H-3	—	—	—
ポリオレフィン樹脂	(E)	(F)	(A)	(A)	(B)	(A)	(A)
塩基性化合物	DMEA	1.2	—	—	1.2	1.5	—
(当量/COOH)	TEA	—	1.2	1.2	—	—	—
有機溶剤	NH ₃	—	—	—	—	—	—
(質量%)	Bu-EG	10	—	—	—	—	10
IPA	—	28	—	—	—	—	—
仕込み	仕込み固形分(質量%)	20.0	20.0	22.0	20.0	20.0	20.0
水性化收率(%)	5	20	※	<1	<1	3	—
外観	固形分(質量%)	19.0	—	—	—	—	—
分散体特性	粘度(mPa・S)	30	—	—	—	—	—
粒子径(μm)	mm	1.9	—	—	—	—	—
粒子分散度	mw	3.6	—	—	—	—	—
ポットライフ	mw/mm	1.9	—	—	—	—	—
耐水性	ポットライフ	×(3日)	×	—	—	—	—
水性化後のMFR(g/10分)	—	210	—	—	—	—	—
エステル基残存率(%)	—	100	—	—	—	—	—
コートフィルムのヘーズ(%)	—	99.2	—	—	—	—	—

※フィルターが詰まつたため測定できず。

比較例 2

本発明のポリオレフィン樹脂とはその構成が異なるポリオレフィン樹脂、すなわち、特定の化合物が配合されていないポリオレフィン樹脂 (F) (Aldrich 社製) を用いた。このポリオレフィン樹脂 (F) はポリ (エチレン-無水マレイン酸) であり、無水マレイン酸を 3 質量% 含み、140 °C での粘度は 1700 ~ 4500 (mPa · s) である。また、塩基性化合物として TEA を用いた。有機溶剤としては IPA を用い、その添加量を 28 質量% とした。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体を作製しようとしたが、140 °C で 20 分間攪拌しても粗大粒子の存在が目視で観察された。そこで、系内温度を 160 °C まで上げて 20 分間攪拌したが、なお粗大粒子の存在が目視で観察された。この溶液を室温まで冷却した後、300 メッシュのステンレス製フィルター (線径 0.035 mm、平織) で加圧濾過 (空気圧 0.2 MPa) したところ、多量の樹脂がフィルター上に認められ、実質的に樹脂の水性化はできなかった。

各成分の仕込み割合などを表 3 に示す。

比較例 3

20 ポリオレフィン樹脂 (A) (住友化学社製、ボンダイン HX-8210) 60.0 g と、塩基性化合物である TEA 4.5 g (樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 1.2 倍当量) と、乳化剤である 6.0 g のポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールとを添加して、229.5 g の蒸留水とともにガラス容器内に仕込み、実施例 1 と同様に攪拌処理を行った。有機溶剤は配

合しなかった。得られた溶液の仕込み固形分量は 22.0 % であつた。この溶液を室温まで冷却した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）しようとしたが、目詰まりを起こした。そこで濾過しない5 ていい乳白色のポリオレフィン樹脂水性分散体を H-3 とした。

得られた水性分散体の物性などを表 3 に示す。

比較例 3 は本発明の構成である水性分散体を得ることはできたが、その製造時に有機溶剤を使用しなかったため乳化剤の使用が必要となり、得られた水性分散体はその性能に若干劣るものとなった。

10

比較例 4

有機溶剤を添加しなかった。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体を作製しようとしたが、140 °C で 20 分間攪拌しても粗大粒子の存在が目視で観察された。そこで、系内温度を 160 °C まで上げて 20 分間攪拌したが、なお粗大粒子の存在が目視で観察された。この溶液を室温まで冷却した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）したところ、多量の樹脂がフィルター上に認められ、実質的に樹脂の水性化はできなかった

15

。

各成分の仕込み割合などを表 3 に示す。

比較例 5

ポリオレフィン樹脂（B）（ポンダイン HX-8290、住友化25 学製）を用い、塩基性化合物の配合割合を 1.5 倍当量とした。有

機溶剤は添加しなかった。そしてそれ以外は実施例 1 と同様にして
ポリオレフィン樹脂水性分散体を作製しようとしたが、140℃で
20分間攪拌しても粗大粒子の存在が目視で観察された。そこで、
系内温度を160℃まで上げて20分間攪拌したが、なお粗大粒子
5 の存在が目視で観察された。この溶液を室温まで冷却した後、300
0 メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）
で加圧濾過（空気圧0.2MPa）したところ、多量の樹脂がフ
ィルター上に認められ、実質的に樹脂の水性化はできなかった。
各成分の仕込み割合などを表3に示す。

10

比較例 6

塩基性化合物を配合しなかった。そしてそれ以外は実施例 1 と同
様にしてポリオレフィン樹脂水性分散体を作製しようとしたが、140℃で20分間攪拌しても粗大粒子の存在が目視で観察された。
そこで、系内温度を160℃まで上げて20分間攪拌したが、なお
粗大粒子の存在が目視で観察された。室温まで冷却した後、300
15 メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）
で加圧濾過（空気圧0.2MPa）したところ、多量の樹脂がフ
ィルター上に認められた。実質的に樹脂の水性化はできなかった。
各成分の仕込み割合などを表3に示す。

実施例 14

実施例 1 で作製したポリオレフィン樹脂水性分散体 E-1 と、他
の重合体の水性分散体としてポリウレタン水性分散体（アデカボン
25 タイター HUX-380、旭電化工業社製）とを混合した。まず、

水性分散体 E-1 を攪拌しておき、水性分散体 E-1 の固形分 100 質量部に対して上記他の重合体の水性分散体を固形分換算で 50 質量部添加し、室温で 30 分間攪拌した。この混合液を M-1 とする。

5 得られた混合液の混合安定性を表 4 に示す。

表 4

水性分散体	混合物質		混合液	混合安定性
	種類	添加量* 質量部		
実施例 14	E-1	他の水性分散体 HUX-380	50	M-1 10 日、増粘
実施例 15	E-10	架橋剤 サイメル 327	5	M-2 60 日経過後も 変化なし
実施例 16	E-10	架橋剤 テナコール EX-313	10	M-3 10 日、増粘
実施例 17	E-10	架橋剤 テナコール EX-1310	10	M-4 60 日経過後も 変化なし
実施例 18	E-10	架橋剤 エポクロス WS-700	30	M-5 60 日経過後も 変化なし
実施例 19	E-10	架橋剤 カルボジライト E-02	50	M-6 60 日経過後も 変化なし
実施例 20	E-1	層状無機化合物 クニピア F	10	M-7 60 日経過後も 変化なし
実施例 21	E-1	酸化マグネシウム	10	M-8 60 日経過後も 変化なし
実施例 22	E-1	塩化ナトリウム	30 モル%	M-9 60 日経過後も 変化なし
比較例 7	S-1	他の水性分散体 HUX-380	50	— 3 日、固化
比較例 8	S-1	架橋剤 テナコール EX-313	10	— 1 日、固化
比較例 9	S-1	架橋剤 テナコール EX-1310	10	— 2 日、増粘

*ポリオレフィン水性分散体の固形分 100 質量部に対する固形分の質量部。

ただし、実施例 22 は、ポリオレフィン樹脂のカルボキシル基量を基準とした。

10

実施例 15 ~ 19

実施例 10 で得られた水性分散体 E-10 に、各種の架橋剤を混合した。まず、水性分散体 E-10 を攪拌しておき、この水性分散体 E-10 に架橋剤を添加し、室温で 30 分間攪拌した。架橋剤の

添加量は、水性分散体E-10の固形分100質量部に対して固形分換算した値とした。すなわち、実施例15ではメラミン化合物（三井サイテック社製、サイメル327）5質量部、実施例16ではエポキシ化合物（ナガセ化成工業社製、デナコールEX-313）5質量部、実施例17ではエポキシ化合物（ナガセ化成工業社製、デナコールEX-1310）10質量部、実施例18ではオキサゾリン基含有化合物（日本触媒社製、エポクロスWS-700）30質量部、実施例19ではカルボジイミド化合物（日清紡社製、カルボジライトE-02）50質量部とした。得られた混合液をM-10～M-6とする。

各混合液の混合安定性を表4に示す。

実施例20

実施例1で作製した水性分散体E-1の固形分100質量部に対して、層状無機化合物（クニミネ工業社製、クニピアF）を10質量部とガラスピーズ250質量部とを混合し、ペイントシェーカーで1時間振とう分散した後、ガラスピーズを取り除いた。この混合液をM-7とする。

得られた混合液の混合安定性を表4に示す。

20

実施例21

層状無機化合物の代わりに粒子径が0.01μmの酸化マグネシウム（和光純薬工業社製）を用いた。そしてそれ以外は実施例20と同様にして混合液を作製した。この混合液をM-8とする。

25 得られた混合液の混合安定性を表4に示す。

実施例 2 2

実施例 1 で作製した水性分散体 E-1 に、ポリオレフィン樹脂のカルボキシル基量に対して 30 モル% の塩化ナトリウムを加え、室 5 溫で 30 分間攪拌した。この混合液を M-9 とする。

得られた混合液の混合安定性を表 4 に示す。

実施例 1 4 は、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていたため、他の重合体の水性分散体との混合安定性に優れており、 10 混合液は 10 日間まで変化がなかった。また、混合液は 10 日後に粘度が上昇したが、実使用上問題のない程度のものであった。実施例 1 5 ~ 2 2 は、いずれも本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いたため、架橋剤や無機化合物などとの混合安定性に優れており、 60 日が経過した後も変化がなかった。

15

比較例 7

ヒーター付きのガラス容器を備えた攪拌機を用いて、ポリオレフィン樹脂水性分散体の作製を行った。ガラス容器は、容積が 1 リットルで、密閉可能に構成された耐圧性容器である。このガラス容器 20 に、本発明の構成とは異なるポリオレフィン樹脂 (G) (プリマコール 5980 I、アクリル酸 20 質量% 共重合体、ダウ・ケミカル社製) 60.0 g と、塩基性化合物として TEA 17.7 g と、蒸留水 222.3 g とを仕込んだ。なお、TEA 17.7 g は、樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して 1.05 倍当量に相当する。

そして、攪拌翼の回転速度を 300 r p m として攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 100 ~ 105 °C に保ってさらに 20 分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度 300 r p m のまま攪拌しつつ室温（約 25 °C）まで冷却した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 M P a）した。得られた微白色の水性分散体を S-1 とする。なお、フィルター上に樹脂は殆ど残っていなかった。

この水性分散体 S-1 と、実施例 14 で使用したポリウレタン水性分散体（旭電化工業社製、アデカボンタイター HUX-380）とを混合した。まず、水性分散体 E-1 を攪拌しておき、水性分散体 E-1 の固形分 100 質量部に対してポリウレタン水性分散体を固形分換算で 50 質量部添加し、室温で 30 分間攪拌した。

得られた混合液の混合安定性を表 4 に示す。

比較例 8, 9

比較例 7 で作製した水性分散体 S-1 に、実施例 16, 17 で使用した架橋剤を配合した。まず、水性分散体 S-1 を攪拌しておき、この水性分散体 S-1 の固形分 100 質量部に対して架橋剤を固形分換算した値として 10 質量部を添加し、室温で 30 分間攪拌した。架橋剤としては、比較例 8 ではエポキシ化合物（ナガセ化成工業社製、デナコール EX-313）、比較例 9 ではエポキシ化合物（ナガセ化成工業社製、デナコール EX-1310）を用いた。

各混合液の混合安定性を表 4 に示す。

比較例 7 ~ 9 は、いずれも本発明の構成の範囲外であるポリオレフィン樹脂を用いて水性分散体を作製したため、他の水性分散体や
5 架橋剤との混合安定性に劣るものとなった。

実施例 2 3

実施例 1 0 で作製したポリオレフィン樹脂水性分散体 E - 1 0 を 250 g と蒸留水 85 g とを 1 L の 2 口丸底フラスコに仕込んだ。
10 このフラスコにメカニカルスターラーとリービッヒ型冷却器を設置して、フラスコをオイルバスで加熱していき、水性媒体を留去した。約 90 g の水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、室温まで冷却した。この溶液を室温まで冷却した後、フラスコ内の液状成分を 300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 m
15 m、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）した。濾液の固形分濃度は 20.5 質量% であった。この濾液を攪拌しながら蒸留水を添加し、固形分濃度が 20.0 質量% になるように調整した。得られた水性分散体を E - 1 0 S とする。

水性分散体 E - 1 0 S 中の有機溶剤（I P A）の含有率は 0.4 質量% であった。また、この水性分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離の見られない均一なものであり、数平均粒子径、重量平均粒子径はそれぞれ 0.070 μ m、0.092 μ m であり、その分布も 1 山であった。また、室温で 90 日間放置しても、外観に変化はなく安定であった。この水性分散体を厚み 1.2 μ m
25 の 2 軸延伸 P E T フィルム（ユニチカ社製、エンブレット P E T 1

2) に、乾燥後の塗膜厚みが約 $1 \mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコーティングし、200°Cで2分間乾燥した。

得られたコートフィルムは耐水性に優れており、コートフィルムのヘーズは3.2%となって透明性にも優れていた。このように、

5 水性分散体中の有機溶媒を除去した水性分散体についても、良好な結果が得られた。

実施例 2 4

実施例 1 1 で作製したポリオレフィン樹脂水性分散体 E-11 を
10 250 g と蒸留水 100 g とを 1 L の 2 口丸底フラスコに仕込んだ。
このフラスコにメカニカルスターーラーとリーピッヒ型冷却器を設
置し、フラスコをオイルバスで加熱していき、水性媒体を留去した。
約 105 g の水性媒体を留去したところで、加熱を終了し、室温
まで冷却した。この溶液を室温まで冷却した後、フラスコ内の液状
15 成分を 300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035
mm、平織）で加圧濾過（空気圧 0.2 MPa）した。濾液の固形
分濃度は 20.4 質量% であった。この濾液を攪拌しながら蒸留水
を添加し、固形分濃度が 20.0 質量% になるように調整した。得
られた水性分散体を E-11S とする。

20 水性分散体 E-11S 中の有機溶剤（IPA）の含有率は 1.0
質量% であった。また、この水性分散体の外観を目視で観察したと
ころ、沈殿や層分離の見られない均一なものであり、数平均粒子径
、重量平均粒子径はそれぞれ 0.094 μm 、0.148 μm であ
り、その分布も 1 山であった。また、室温で 90 日間放置しても、
25 外観に変化はなく安定であった。この水性分散体を厚み 12 μm

の2軸延伸P E T フィルム（ユニチカ社製、エンブレットP E T 1
2）に、乾燥後の塗膜厚みが約1 μm になるようにマイヤーバーで
コーティングし、200℃で2分間乾燥した。

得られたコートフィルムは耐水性に優れており、ヘーズは3.3
5 %となって透明性にも優れていた。このように水性分散体中の有機
溶媒を除去した水性分散体についても、良好な結果が得られた。

実施例1、実施例9、実施例14～22で作製したポリオレフィン樹脂水性分散体をコーティング剤として用いた。基材フィルムとしては、厚み120 μm の未延伸のP E T フィルムまたは厚み150 μm のN y 6 フィルムを用いた。そして、基材フィルムに乾燥後のコーティング膜厚が2 μm になるようにポリオレフィン樹脂水性分散体をマイヤーバーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥処理した。得られたコートフィルムを室温で1日放置した後、上記のクロスカット・テープ剥離により接着性の評価を行った。

得られた測定結果を表5に示す。

表 5

ポリオレフィン樹脂 水性分散体	接着性評価	
	PET	ナイロン6
E-1(実施例1)	100/100	100/100
E-9(実施例9)	100/100	100/100
M-1(実施例14)	100/100	100/100
M-2(実施例15)	100/100	100/100
M-3(実施例16)	100/100	100/100
M-4(実施例17)	100/100	100/100
M-5(実施例18)	100/100	100/100
M-6(実施例19)	100/100	100/100
M-7(実施例20)	100/100	100/100
M-8(実施例21)	100/100	100/100
M-9(実施例22)	100/100	100/100

表5に示すように、いずれのコーティング剤も本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていたため、得られたコートフィルムは基材フィルムの種類にかかわらず、基材フィルムとの接着性に優れたものであった。

5

実施例 25

実施例10で作製したポリオレフィン樹脂水性分散体E-10をコーティング剤として用い、各種基材フィルムを用いて耐水性、耐アルカリ性、接着性、ヒートシール強力の測定を行った。

10 まず、基材フィルムとして厚み12μmの2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製、エンブレットPET12）を用い、この基材フィルムに乾燥後の塗膜厚みが約1μmになるように水性分散体E-10をマイヤーバーで塗布し、200℃で2分間乾燥した。得られたコートフィルムの耐水性を評価した。

15 基材フィルムとして、厚み12μmの2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製、エンブレットPET12）と厚み20μmの延伸PPフィルム（東セロ社製）とを用いて、それぞれの基材フィルムのコーティング剤の塗布面にコロナ処理を施した。このコロナ処理面に水性分散体E-10を乾燥後のコーティング膜厚が2μmになる20ようにマイヤーバーを用いて塗布した後、100℃で1分間、乾燥処理した。得られたコートフィルムを室温で1日放置した後、耐アルカリ性の評価を行った。

25 基材フィルムとして厚み120μmの未延伸のPETフィルムと厚み150μmのNy6フィルムとを用いた。そして、それぞれの基材フィルムに乾燥後のコーティング膜厚が2μmになるように水

性分散体 E-10 をマイヤーバーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥処理した。得られたコートフィルムを室温で1日放置した後、上記のクロスカット・テープ剥離により接着性の評価を行った。

基材フィルムとして厚み 12 μm の 2 軸延伸 PET フィルム (ユ
ニチカ社製、エンブレット PET 12) と厚み 15 μm の 2 軸延伸
Ny 6 フィルム (ユニチカ社製、エンブレム) と厚み 20 μm の延
伸 PP フィルム (東セロ社製) とを用いた。そして、基材フィルム
のコロナ処理面あるいは非コロナ処理面に、乾燥後のコーティング
厚みが 2 μm になるように水性分散体 E-10 をマイヤーバーで塗
布し、100℃で1分間、乾燥させてコートフィルムを作製した。
このコートフィルムを用いて、上記のヒートシール強力の測定を行
った。

得られた測定結果を表 6 に示す。

表 6

水性分散体	耐水性	耐アルカリ性		接着性		ヒートシール強力(N/15mm)							
		PET	PP	PET	PET	Ny6	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	100 °C	120 °C	PP
寒実施例25	E-10	○	○	○	○	100/100	3.2	3.3	2.9	3.2	4.3	4.0	4.1
寒実施例26	E-4	○	○	○	○	100/100	100/100	2.0	2.1	2.3	3.4	3.6	3.4
寒実施例27	E-11	○	○	○	○	100/100	100/100	2.2	2.4	2.1	3.9	3.9	3.7
寒実施例28	E-10S	○	○	○	○	100/100	100/100	3.1	3.4	3.2	3.9	4.2	4.1
比較例10	S-1	○	×	×	×	100/100	100/100	0.15	0.15	0.10	0.15	0.25	0.29

実施例 26～28

使用するポリオレフィン樹脂水性分散体を表6に示すように変更した。そしてそれ以外は実施例25と同様にして、各種物性の評価を行った。

5 得られた測定結果を表6に示す。

実施例25～28は、いずれも本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体をコーティング剤として用いていたため、耐水性、耐アルカリ性、接着性、ヒートシール強力に優れていた。

10

比較例 10

使用する水性分散体として、比較例7で作製した水性分散体S-1を用いた。そしてそれ以外は実施例25と同様にして、各種物性の評価を行った。

15 得られた測定結果を表6に示す。

比較例10は、不飽和カルボン酸含有量が本発明の範囲よりも高く20質量%配合された本発明の範囲外のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていたため、得られたコートフィルムは耐アルカリ性20やヒートシール性に劣るものとなった。

実施例 29

PET樹脂をTダイを備えた押出機(75mm径、L/Dが4.5の緩圧縮タイプ単軸スクリュー)を用いて、シンリンダー温度2625℃、Tダイ温度280℃でシート状に押し出し、表面温度10℃

に調節された冷却ロール上に密着させて急冷して、厚み 120 μm の未延伸フィルムを得た。続いて、未延伸フィルムをグラビアロール式コーティング機に導き、乾燥後のコーティング厚みが 15 μm になるように実施例 10 で作製したポリオレフィン水性分散体 E-10 を 5 塗布し、80 °C の熱風ドライヤー中で 45 秒間乾燥した。次に、フィルムをテンター式同時 2 軸延伸機に供給し、100 °C で 2 秒間予熱した後、95 °C で縦方向に 3 倍、横方向に 3.5 倍の倍率で延伸した。尚、横方向弛緩率は 5 % であった。得られたコートフィルムのコーティング厚みは 1.4 μm であった。

10 このコートフィルムを用いてヒートシール強度を測定したところ、ヒートシール強度は 2.3 N/15 mm であり、優れたヒートシール強力を有するものであった。また、コートフィルムの耐アルカリ性も良好であった。

15 実施例 3 0

PET 樹脂の代わりに Ny 6 樹脂を用いて、実施例 29 と同様にしてコートフィルムを作製した。ただし、T ダイ温度は 270 °C、未延伸フィルムの厚みは 150 μm とし、延伸時の温度は 170 °C とした。

20 得られたコートフィルムを用いて、ヒートシール強度を測定したところ、ヒートシール強度は 3.4 N/15 mm であり、優れたヒートシール強力を有するものであった。また、コートフィルムの耐アルカリ性も良好であった。

25 実施例 3 1

コーティング層の厚みがヒートシール強度に与える影響を調べた

基材フィルムとして厚み $12 \mu\text{m}$ の 2 軸延伸 PET フィルム (ユニチカ社製、エンブレット PET 12) を用い、ポリオレフィン
5 樹脂水性分散体として実施例 10 で作製した水性分散体 E-10 を用いた。そして、基材フィルムのコロナ処理面及び非コロナ処理面に、乾燥後の膜厚がそれぞれ $0.8 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 、 $8 \mu\text{m}$ となるように水性分散体をマイヤーバーで塗布し、 100°C で 2 分間乾燥した。

10 得られたコートフィルムをコーティング層が接するように積層し、ヒートプレス機を用いてプレス温度 120°C 、シール圧 0.3 MPa で 2 秒間プレスした。

15 プレス後の積層フィルムを 15 mm 幅で切り出して、1 日放置した。その後、引張り試験機 (インテスコ社製、インテスコ精密万能材料試験機 2020 型) を用いて、引張り速度 200 mm/min 、引張り角度 180° でコーティング層の剥離強度を測定し、この剥離強度をヒートシール強度とした。

得られた測定結果を表 7 に示す。

20 表 7

	水性分散体	基材フィルム	コーティング層 膜厚 (μm)	ヒートシール強力 (N/15mm)	
				コロナ	非コロナ
実施例 31	E-10	PET	0.8	1.0	1.1
			2	3.3	3.3
			4	5.9	5.9
			8	6.5	6.9

表7から明らかなように、コーティング層の膜厚が厚くなるにつれてヒートシール強力は高くなる。

実施例3 2

5 金属材料として 70 mm × 150 mm × 0.8 mm^t の脱脂した溶融亜鉛めっき鋼板（日本テストパネル大阪社製）を用いた。この金属材料に実施例4で作製した水性分散体E-4をマイヤーバーで塗布し、200℃で2分間乾燥熱処理してコート金属材料を得た。乾燥後の塗膜の厚みは 2 μm であった。

10 得られたコート金属材料の物性などを表8に示す。

15

20

25

8

実施例 3 3、3 4

ポリオレフィン水性分散体として実施例 1 0 で作製した水性分散体 E - 1 0 、実施例 1 1 で作製した水性分散体 E - 1 1 を用いた。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

5 得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

実施例 3 5

10 ポリオレフィン水性分散体として実施例 4 で作製した水性分散体 E - 4 を用い、コーティング剤の乾燥熱処理を 100 ℃で 2 分とした。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

実施例 3 6

15 水性分散体 E - 4 中の樹脂 100 質量部に対して、粒子径が 0.01 ~ 0.02 μm のコロイダルシリカ（日産化学社製、スノーテックス〇）20 質量部を添加し、攪拌してコーティング剤を調製した。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

20 得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

実施例 3 7

水性分散体 E - 4 中の樹脂 100 質量部に対して、粒子径が約 0.007 μm のシリカ（日本エアロジル社製、エアロジル 380 ）25 20 質量部を添加し、攪拌してコーティング剤を調製した。このコ

ーティング剤を用いた以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

5 実施例 3 8

乾燥後の膜厚を $1 \mu\text{m}$ とするとともに、熱処理条件を 100°C で 2 分とした。そしてそれ以外は実施例 3 7 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

10

実施例 3 9

水性分散体 E - 4 中の樹脂 100 質量部に対して無機層状化合物（クニミネ工業製、クニピア F、以下「KF」と称す）を 10 質量部を添加し、攪拌した。その後、 150 MPa の条件下でマイクロ 15 フルイタイザ（みずほ工業社製）を用いて 2 回のジェット粉碎処理を行い、コーティング剤を調製した。このコーティング剤で、実施例 3 2 と同様の操作を行ってコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

20 実施例 4 0

水性分散体 E - 4 中の樹脂 100 質量部に対して、リン酸アルミニウム（石津製薬社製）を 40 質量部添加し、攪拌した。そしてそれ以外は実施例 3 9 と同様にしてコーティング剤を調整し、コート金属材料を得た。

25 得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

実施例 4 1

水性分散体 E - 4 中の樹脂中のカルボキシル基に対して水酸化カルシウム（和光純薬社製）を 30 mol 1 % 添加し、攪拌してコーティング剤を調製した。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

実施例 4 2 ~ 4 4

10 水性分散体 E - 4 中の樹脂 100 質量部に対して、架橋剤を添加し、攪拌してコーティング剤を調整した。架橋剤の種類及び添加量は、実施例 4 2 はメラミン化合物（サイメル 327、三井サイテック製）を 10 質量部、実施例 4 3 はオキサゾリン基含有化合物（エポクロス WS - 700、日本触媒製）を 10 質量部、実施例 4 4 は 15 エポキシ化合物（デナコール EX - 313、ナガセ化成工業製）を 5 質量部とした。

これらのコーティング剤を用いて、実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 8 に示す。

20

実施例 3 2 ~ 3 5 は、いずれも本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていたため、防錆性、耐アルカリ性、耐水性、耐溶剤性、加工性、基材フィルムとの接着性に優れたものであった。特に、実施例 3 6 ~ 4 4 は、水性分散体に無機添加剤、水酸化カルシウム、架橋剤を添加したため、防錆性がさらに向上した。実施例 3 8

は、コーティング層の厚みが薄いものであったが、各種性能は良好であった。

比較例 1 1

5 ポリオレフィン水性分散体として比較例 7 で作製した本発明の範囲外の水性分散体 S-1 を用いた。そしてそれ以外は実施例 3-2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 9 に示す。

10 表 9

		比較例 11	比較例 12	比較例 13
コーティング剤	水分散体	S-1	S-1	H-3
	添加剤	種類	—	シリカ
		添加量 (質量部 /樹脂)	—	20
乾燥後膜厚(μm)		2	2	2
熱処理条件		200°C × 2 分	200°C × 2 分	200°C × 2 分
防錆性		○	◎	×
耐アルカリ性		×	×	○
耐水性		△～○	○	△～○
耐溶剤性		△	○	△
加工性		○	○	○
接着性(I)		100/100	100/100	100/100
接着性(II)		○	○	○

比較例 1 2

15 ポリオレフィン水性分散体として比較例 7 で作製した本発明の範囲外の水性分散体 S-1 を用いた。この水性分散体 S-1 中の樹脂 100 質量部に対して粒子径が約 0.007 μm のシリカ（日本アエロジル社製、アエロジル 380）20 質量部を添加し、攪拌して

コーティング剤を調製した。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 9 に示す。

5 比較例 1 3

ポリオレフィン水性分散体として比較例 3 で作製した乳化剤を含有している水性分散体 H - 3 を用いた。そしてそれ以外は実施例 3 2 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 9 に示す。

10

比較例 1 1 は、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていなかつたため、耐アルカリ性に劣るものとなり、耐水性も若干劣るものとなつた。比較例 1 2 は、シリカが配合されていたため比較例 1 1 に比べて防錆性は向上していたが、耐アルカリ性は改善され 15 ていなかつた。比較例 1 3 は、被膜中に乳化剤が存在するため、防錆性に劣るものとなつた。

実施例 4 5、4 6

コーティング剤として実施例 4 で作製した水性分散体 E - 4 を用 20 いた。金属材料には、実施例 4 5 では脱脂した厚み 0.8 mm の銅板を用い、実施例 4 6 では厚み 0.8 mm のアルミ板を用いた。そして、金属材料にメイヤーバーで水性分散体 E - 4 を塗布し、20 0 °C で 2 分間の乾燥熱処理を施してコート金属材料を得た。乾燥後の塗膜厚みは 2 μm であった。

25 得られたコート金属材料の物性などを表 1 0 に示す。

表 1 0

		実施例 45	実施例 46	比較例 14	比較例 15
コーティング剤	E-4	E-4	S-1	S-1	
乾燥後膜厚(μm)	2	2	2	2	
鋼板	鋼	アルミ	鋼	アルミ	
熱処理条件	200°C × 2 分		200°C × 2 分	200°C × 2 分	200°C × 2 分
塗装鋼板の特性	防錆性	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性	○	○	×	×
	接着性(I)	100／100	100／100	100／100	100／100
	接着性(II)	○	○	○	○

実施例 45、46 は、いずれも本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いたため、防錆性、耐アルカリ性、接着性に優れたコート金属材料が得られた。

比較例 14、15

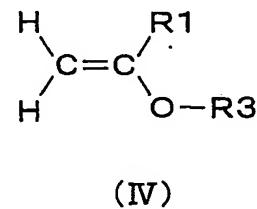
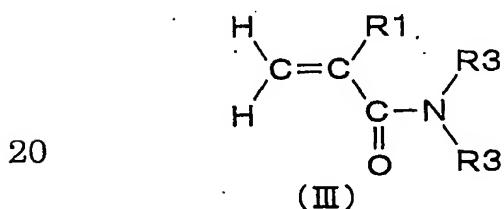
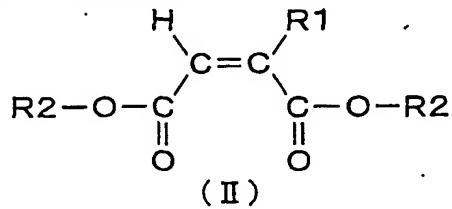
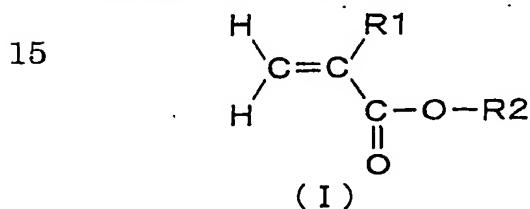
コーティング剤として比較例 7 で作製した水性分散体 S-1 を用いた。そしてそれ以外は実施例 45、46 と同様にしてコート金属材料を得た。

得られたコート金属材料の物性などを表 1 0 に示す。

比較例 14、15 は、いずれも本発明の範囲外のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いていたため、耐アルカリ性に劣るものとなつた。

請 求 の 範 囲

1. 不飽和カルボン酸またはその無水物とエチレン系炭化水素と
 5 特定の化合物とから構成される共重合体であって、前記特定の化合物は下記式 (I) ~ (IV) のいずれかで示される少なくとも 1 種の化合物であり、前記共重合体における不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合は質量比で 0.01 質量% 以上 5 質量% 未満であり、エチレン系炭化水素と特定の化合物との配合割合は、質量比
 10 で、(エチレン系炭化水素) / (特定の化合物) = 55 / 45 ~ 9
 9 / 1 (質量%) の範囲であるポリオレフィン樹脂と塩基性化合物と水性媒体とを含む水性分散体であって、前記水性媒体に分散しているポリオレフィン樹脂の数平均粒子径が 1 μm 以下であることを特徴とするポリオレフィン樹脂水性分散体。



ここで、

R1は水素またはメチル基からそれぞれ選ばれる。

R2は炭素数 10 以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

R3は水素または炭素数 10 以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

2. 不揮発性水性化助剤を実質的に含まないことを特徴とする請
 25 求項 1 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

3. 水性媒体中に含まれる有機溶剤の含有量が40質量%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

5

4. 有機溶剤の沸点が30～250℃の範囲であることを特徴とする請求項3記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

5. 有機溶剤中の分子にポーリング (Pauling) の電気陰性度が3.0以上の原子を個以上含有していることを特徴とする請求項3記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

6. 塩基性化合物の含有量がポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基のモル数に対し0.5～3.0倍当量モルであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

7. 塩基性化合物が沸点30～250℃の有機アミン化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

20

8. 金属イオンを含有することを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

9. 平均粒子径が0.003～10μmの無機粒子を含有することを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

10. ポリオレフィン樹脂100質量部に対して架橋剤0.01
～100質量部を配合したことを特徴とする請求項1記載のポリオ
レフィン樹脂水性分散体。

5

11. シリカ、層状無機化合物、リン酸塩化合物の少なくとも1
種を含有することを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂
水性分散体。

10 12. ポリオレフィン樹脂の190℃、2160g荷重における
メルトフローレートが0.01～500g／10分であることを特
徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

15 13. ポリオレフィン樹脂の190℃、2160g荷重における
メルトフローレートが0.1～250g／10分であることを特徴
とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

20 14. ポリオレフィン樹脂を構成する不飽和カルボン酸またはそ
の無水物成分が、無水マレイン酸、アクリル酸またはメタクリル酸
から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載
のポリオレフィン樹脂水性分散体。

25 15. ポリオレフィン樹脂を構成する不飽和カルボン酸またはそ
の無水物とエチレン系炭化水素と特定の化合物とから構成される共
重合体が、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共

重合体またはエチレン-メタクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

5 16. コーティング剤、防錆用コーティング剤、接着剤のいずれかを形成可能であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

10 17. コーティング剤または防錆用コーティング剤を用いて被膜を形成する際の最低造膜温度が 25 °C 以下である請求項 16 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

15 18. ポリオレフィン樹脂水性分散体以外の他の樹脂水性分散体を含むことを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

20 19. 請求項 1 記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に塗布して、厚み 0.01 ~ 10 μ m のポリオレフィン樹脂層を形成したことを特徴とするコートフィルム。

20 20. ポリオレフィン樹脂層に不揮発性水性化助剤を実質的に含まないことを特徴とする請求項 19 記載のコートフィルム。

25 21. 熱可塑性樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレート、ナ

イロン6、ポリプロピレンのいずれかであることを特徴とする請求項19記載のコートフィルム。

22. 請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を金属材料の少なくとも片面に塗布して、厚み0.01～10μmのポリオレフィン樹脂層を形成したことを特徴とするコート金属材料。

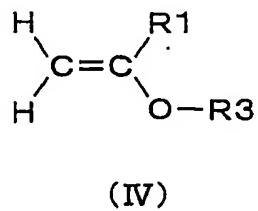
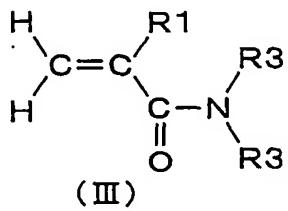
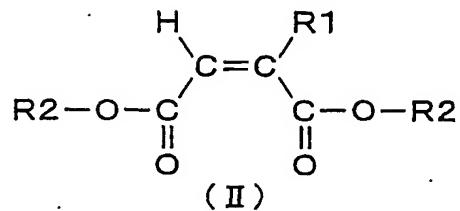
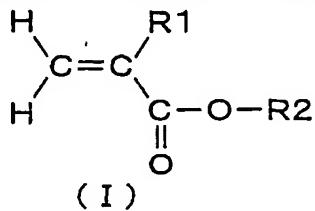
23. ポリオレフィン樹脂層に不揮発性水性化助剤を有する化合物を実質的に含まないことを特徴とする請求項22記載のコート金属材料。

24. 金属材料が、亜鉛めっき鋼、銅材料、又はアルミニウム材料のいずれかであることを特徴とする請求項22記載のコート金属材料。

15

25. 不飽和カルボン酸またはその無水物とエチレン系炭化水素と特定の化合物とから構成される共重合体であって、前記特定の化合物は下記式(I)～(IV)のいずれかで示される少なくとも1種の化合物であり、前記共重合体における不飽和カルボン酸またはその無水物の配合割合は質量比で0.01質量%以上5質量%未満であり、エチレン系炭化水素と特定の化合物との配合割合は、質量比で、(エチレン系炭化水素)/(特定の化合物)=55/45～99/1(質量%)の範囲であるポリオレフィン樹脂と塩基性化合物と有機溶剤を含む水性媒体とを密閉容器中で80～200℃の温度で加熱、攪拌して、前記ポリオレフィン樹脂を数平均粒子径が1

μm 以下の状態で水性媒体に分散させることを特徴とするポリオレフィン樹脂水性分散体の製造方法。



10

ここで、

R1は水素またはメチル基からそれぞれ選ばれる。

R2は炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

R3は水素または炭素数10以下のアルキル基からそれぞれ選ばれる。

15

26. 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を塗布して乾燥することを特徴とするコートフィルムの製造方法。

20

27. 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を塗布した後、延伸処理を施すことを特徴とする請求項26記載のコートフィルムの製造方法。

20

28. 請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を金属材料に塗布し、30～250℃で乾燥して被膜を設けることを特徴とするコート金属材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L23/00, C09D123/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-502692, A (Societe Chimique des Charbonnages S.A.), 15 October, 1987 (15.10.87), Full text & WO 86/6398 A1 & FR 2581387 A & CN 86103847 A & EP 222791 A1 & US 4875964 A1 & CN 1039819 A & CA 1286441 A & US 5158807 A1	1-28
A	JP, 3-80052, B2 (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 20 December, 1991 (20.12.91), Full text (Family: none)	1-28
A	US, 3823108, A (E.I. du Pont de Nemours and Co.), 09 June, 1974 (09.06.74), Full text & DE 2354364 A1 & JP 50-088151 A & GB 1421872 A & CA 1019082 A	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2002 (26.03.02)

Date of mailing of the international search report
09 April, 2002 (09.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 718318, A2 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 26 June, 1993 (26.06.93), Full text & JP 8-208753 A & US 5717048 A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00, C09D123/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/00-23/36, C09D123/00-123/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-502692 A (ソシエテ シミツク デ シャルボナージュ エ ス アー.) 1987.10.15, 全文 & WO 86/6398 A1 & FR 2581387 A & CN 86103847 A & EP 222791 A1 & US 4875964 A1 & CN 1039819 A & CA 1286441 A & US 5158807 A1	1-28

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.03.02

国際調査報告の発送日

09.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷祥子

4 J 9362
特許庁
審査官
三谷祥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 3-80052 B2(日本石油化学株式会社)1991.12.20, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	US 3823108 A(E. I. du Pont de Nemours and Company)1974.06.09, 全文 & DE 2354364 A1 & JP 50-088151 A & GB 1421872 A & CA 1019082 A	1-28
A	EP 718318 A2(DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.)1993.06.26, 全文 & JP 8-208753 A & US 5717048 A1	1-28